

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 3.

1. Februar 1909.

17. Band.

Beiträge zur Kenntnis der Kunsthonige.

Von

Dr. A. Jägerschmid.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Elsaß-Lothringischen
Bienenzüchter-Vereins in Straßburg i. Els. (Direktor Dr. Haenle.)

[Eingegangen am 29. November 1908.]

Die viel umstrittene Frage, Kunsthonige an der Salzsäure-Resorcin-Reaktion zu erkennen, hat auch mich veranlaßt, der Sache näher zu treten. Ich beschäftigte mich in obigem Institut mit der Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Honigen, die teils aus der Versuchsstation, teils aus ganz zuverlässiger Quelle stammten. Die Kunsthonige waren aus Fabriken bezogen. Da verschiedene Zweifel an der Salzsäure-Resorcin-Reaktion laut wurden, besonders, daß bei erhitzten Honigen die Reaktion immer positiv, also kirschrote Färbung eintreten würde, so erhitzte ich garantiert reine Blüten- wie Tannenhonige, — auch schon ältere, in Gärung befindliche — sowohl auf direktem Feuer, unter Wasserzusatz in Porzellanschalen, wie auch auf dem Dampfbade 30 Minuten lang. Der Ätherauszug zeigte beim Betupfen mit frisch bereiteter Resorcin-Salzsäure-Lösung anfangs eine schwache Rosafärbung, die aber nach Verlauf einer Minute eine dauernd bleibende, orangegelbe Farbe annahm. Diese Versuche wurden bei ungefähr 20 naturreinen Honigen angestellt. Eine kirschrote Farbe wie bei Kunsthonigen trat nicht ein. Ich hatte so den Beweis, daß reine Blüten- wie Tannenhonige beim Erhitzen der Resorcin-Salzsäure-Reaktion standhalten.

Wie mit Äther, so wurden auch mit Chloroform, Aceton und absolutem Alkohol Auszüge gemacht. Diese Auszüge, von dem Lösungsmittel durch Destillation getrennt, zeigten dieselbe Reaktion. Anders verhielt es sich mit Auszügen von Kunsthonigen oder Gemengen von Kunst- und Blütenhonigen. Die kirschrote Farbe trat bei Äther, Chloroform, Aceton und Alkohol-Auszügen ein. Mit der Aceton-Extraktion vereinfacht sich die Untersuchung bedeutend. Zur Erhaltung der charakteristischen Farbe werden ungefähr 3 g Honig mit Aceton in einer Porzellanschale angerieben; 2—3 ccm dieser Lösung, in ein Reagensglas gebracht, geben auf Zusatz von ebensoviel konzentrierter Salzsäure ohne Resorcin unter Selbsterwärmung sofort eine violettrote oder karmoisinrote Färbung. Wegen der Selbsterwärmung ist anzuraten, das Reagensglas mit der Honiglösung beim Übergießen mit Salzsäure in Wasser abzukühlen. Bei reinen Honigen tritt dann eine bernsteingelbe Farbe ein, die einige Zeit anhält, später jedoch etwas in Rot übergeht. Bei Kunsthonigen tritt sofort eine tief violettrote oder karmoisinrote Färbung ein, die dauernd anhält und mit der Zeit dunkelrot wird. Diese Reaktion ist der bisherigen vorzuziehen, weil man das zeitraubende Verdunsten des Äthers nicht nötig hat und auch das Ausziehen bedeutend rascher und ergiebiger vor sich geht.

Kunsthonige, die nur aus Glykose bestehen, zeigen weder die Resorcin-Salzsäure-Reaktion, noch die Aceton-Salzsäure-Reaktion. Diese Glykosehonige sind nur nach der alten Methode von Dr. Haenle an der Rechtspolarisation sowie an dem starken Dextringehalt und am Geschmack erkenntlich. Blütenhonige enthalten wenig Dextrin und drehen links, Tannenhonige dagegen drehen rechts, enthalten viel Dextrin, sind von brauner bis dunkelbrauner Farbe mit einem Stich ins Grünliche, — bei badischen Tannenhonigen insbesondere mit grünlicher Fluoreszenz; sie sind auch durch ihren ganz charakteristischen, nie zu verleugnenden Geschmack erkenntlich. Jeder praktisch ausgebildete Honigchemiker wird einen Tannenhonig selbst in Gemischen sofort von Blütenhonigen unterscheiden können.

Zuckerfütterungsprodukte zeigen bei der Resorcin-Salzsäure-Reaktion anfangs eine schwache Rosafärbung, die nach kurzer Zeit in Orange übergeht. Dieselbe Erscheinung, die man auch zuweilen bei echten Naturhonigen direkt oder nach dem Erwärmen findet. Die Zuckerfütterungshonige lassen sich meistens, wenn die Bienen den Zucker nicht vollständig invertieren, an der Rechtspolarisation oder auch an der ganz schwachen Linkspolarisation erkennen. Zum Beispiel wurden vom Vorsitzenden des badischen Bienenzüchtervereins, Herrn Pfarrer Gräbener in Hoffenheim, Honigproben übergeben, gezeichnet A, B, C, D. Zwei dieser Proben D und C drehten rechts und zwar im 200 mm-Rohr in einer Lösung 1 : 2 im Soleil-Dubosq-Apparat $+ 25$ und $+ 15^{\circ}$. Honig B drehte $- 2^{\circ}$. Diese drei Honige wurden als Zuckerfütterungsprodukte erkannt und auch als solche bestätigt. Honig A drehte $- 15^{\circ}$ und war reiner Bienenhonig. B war ein Gemenge von Honig A und Honig C.

Nach obigen Studien stellte ich mir die Aufgabe, den Körper in den Kunsthonigen, der die charakteristische Färbung bei der Resorcin-Salzsäure- wie der Aceton-Salzsäure-Reaktion veranlaßt, näher zu untersuchen und womöglich zu isolieren. Ich machte verschiedene Auszüge von Kunsthonigen mit Äther, Chloroform, Aceton und absolutem Alkohol, destillierte die Lösungsmittel ab und suchte den Rückstand zur Krystallisation zu bringen, jedoch vergebens. Die Kunsthonigreaktion trat bei obigen Auszügen sehr stark ein. Der Rückstand war gelblich braun. Der Ätherauszug eines Kunsthonigs erwies sich als gelbbraune Masse, bei näherer Untersuchung und Trennung erhielt ich reines Bienenwachs, das verseift wurde. Dem Kunsthonig war wahrscheinlich echter Blütenhonig beigemengt. Die übrigen Rückstände erwiesen sich als in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden löslich, am leichtesten in Wasser, Aceton und absolutem Alkohol. Ich vermutete eine besondere Zuckerart, erhitzte deshalb Rohrzucker mit Ameisensäure bis zur vollständigen Inversion und zwar einen Teil auf direktem Feuer, einen anderen Teil ungefähr 40 Minuten lang auf dem Dampfbade. Die überschüssige Säure wurde durch Kochen unter Wasserzusatz entfernt und die Lösung zur Honigkonsistenz eingedampft. Die Polarisation des Sirups 1 : 2 ergab im Soleil-Dubosq-Apparat im 200 mm-Rohr $- 48^{\circ}$. Der Sirup wurde nun wie oben teilweise mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Die Rückstände, von den Lösungsmitteln getrennt, ergaben die gesuchten Reaktionen, mit Resorcin-Salzsäure kirschrote, mit Aceton-Salzsäure rot-violette Färbung. Bei der Inversion des Rohr- bzw. des Rübenzuckers hatte ich höchstwahrscheinlich denselben Körper erhalten, der auch in den Kunsthonigen dieselbe Reaktion bedingt. Bei einem zweiten Versuch wurden Rohr- bzw. Rübenzucker zur Lösung gebracht und bis zur Caramelbildung auf direktem Feuer erhitzt und mit dem oben angewandten Lösungsmittel behandelt. Die Rückstände zeigten dieselbe Reaktion wie beim invertierten Rübenzucker. Obige

Versuche wurden öfters wiederholt. Stets wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Ich caramalisierte sodann Rohrzucker vollständig, der Auszug des Caramels zeigte dieselbe Erscheinung. Nach allen diesen Erfahrungen scheinen bei der Inversion des Rüben- bzw. Rohrzuckers in der Kunsthonigfabrikation sich bedeutende Mengen Caramel zu bilden, die die charakteristischen Farben der beiden Reaktionen veranlassen. Übrigens ist die Resorcin-Salzsäure zum Nachweis von Caramel schon früher¹⁾ angewandt worden.

¹⁾ Vergl. von Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 1895, 693, Zeile 25.

Zur Beurteilung der Fiehe'schen Reaktion.

Von

E. v. Raumer.

Mitteilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genuß-
mitteln in Erlangen.

[Eingegangen am 15. Dezember 1908.]

Die Fiehe'sche Reaktion, durch welche untrüglich nachgewiesen werden sollte, ob ein Naturhonig mit technisch gewonnenem Invertzuckersirup verfälscht wurde, ist im Grunde genommen eine praktische Anwendung der Seliwanoff'schen Reaktion zum Nachweise von Fructose. Seliwanoff¹⁾ gibt an: Versetzt man eine kalte Lösung von 2 Teilen Fruchtzucker oder eines fructosehaltigen Zuckers (Rohrzucker, Raffinose) mit 1 Teil Resorcin und 1 Vol. starker Salzsäure (spez. Gew. 1,18) und erwärmt rasch, so tritt eine prächtig eosinrote Färbung ein, und beim Erkalten entsteht ein roter, amorpher, in Alkohol unter intensiver Rotfärbung löslicher Farbstoff. Auf diese Tatsache, daß Fructose beim Erwärmen mit Säuren einen meines Wissens unbekannten Körper bildet, der mit Resorcin und Salzsäure sich rot färbt, gründete Fiehe seine Reaktion zum Nachweise von technischem Invertzucker in Naturhonig, indem er von der richtigen Voraussetzung ausging, daß bei der technischen Herstellung von Invertzucker, d. h. bei der Einwirkung starker Säuren auf Saccharose, sich dieser die Seliwanoff'sche Reaktion bedingende Körper ebenfalls bilden und mit Resorcin und Salzsäure also der technisch gewonnene Invertzucker die Seliwanoff'schen Reaktion schon in der Kälte geben müsse. Zur Vermeidung einer direkten Einwirkung des Reagens auf den Invertzucker benutzt Fiehe die Löslichkeit dieses die Rotfärbung bedingenden Körpers in Äther, indem er den zu prüfenden Sirup mit Äther auszieht und den Verdunstungsrückstand des so gewonnenen Äther-Auszuges zu seiner Reaktion verwendet.

Der Gedanke, so die Verfälschung von Naturhonig mit technischer Invertzuckerlösung nachzuweisen, ist jedenfalls ein sehr guter und hat auch sofort allgemein Anklang gefunden, jedoch war ich von Anfang an der Anschauung, daß jede derartige

¹⁾ Vergl. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten. 1904, I, 888.